

550,800

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 10 月 7 日 (07.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/086467 A1(51) 国際特許分類: H01L 21/027, G03F 7/20, G21K 1/00,
5/02, H05G 1/00, H05H 1/24, H01J 35/08[JP/JP]; 〒600-8815 京都府 京都市下京区 中堂寺栗田
町 9 3 番地 Kyoto (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016947

(72) 発明者; および

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003)

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長井 圭治

(25) 国際出願の言語: 日本語

(NAGAI, Keiji) [JP/JP]; 〒565-0871 大阪府 吹田市

(26) 国際公開の言語: 日本語

山田丘 2-6 国立大学法人大阪大学レーザーエ

(30) 優先権データ:
特願2003-85584 2003 年 3 月 26 日 (26.03.2003) JP

ネルギー学研究センター内 Osaka (JP). 西村 博明

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 関西
ティー・エル・オー株式会社 (KANSAI TECH-
NOLOGY LICENSING ORGANIZATION CO., LTD.)

エネルギー学研究センター内 Osaka (JP). 乗松 孝好

(NORIMATSU, Takayoshi) [JP/JP]; 〒565-0871 大阪府

吹田市 山田丘 2-6 国立大学法人大阪大学レーザー

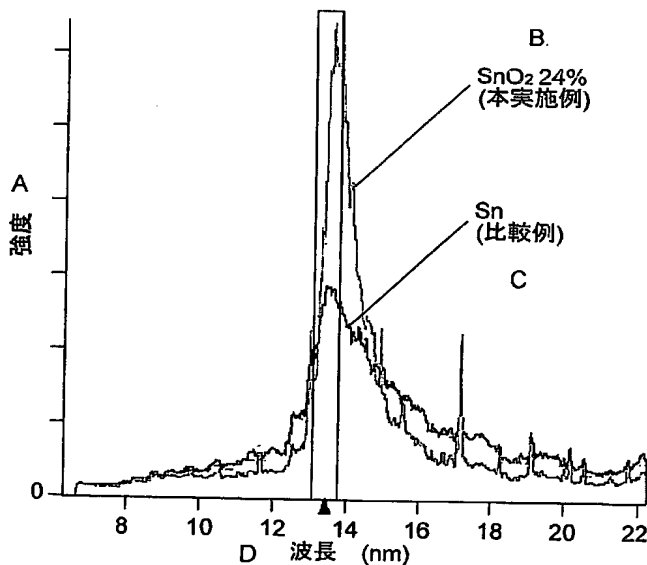
エネルギー学研究センター内 Osaka (JP). 西原 功修

(NISHIHARA, Katsunobu) [JP/JP]; 〒565-0871 大阪府

[続葉有]

(54) Title: EXTREME ULTRAVIOLET LIGHT SOURCE AND TARGET FOR EXTREME ULTRAVIOLET LIGHT SOURCE

(54) 発明の名称: 極端紫外光源及び極端紫外光源用ターゲット



A...INTENSITY

B...SnO2 24% (EXAMPLE)

C...Sn (COMPARATIVE EXAMPLE)

D...WAVELENGTH (nm)

(57) Abstract: A target for extreme ultraviolet light sources for emitting an extreme ultraviolet light with high luminous efficiency. The target is solid and made of a heavy metal or the heavy metal compound with a density of 0.5 to 80% of the crystal density. If the target is irradiated with a laser beam, a plasma of the heavy metal contained in the target is produced and an extreme ultraviolet light with a predetermined wavelength corresponding to the heavy metal is emitted from the plasma. Since the density of the target is smaller than the crystal density as stated above, the spatial distribution of the plasma density can be controlled, and the region in which the plasma absorbs the energy of the laser beam can be made to agree with the region in which the plasma emits extreme ultraviolet light. Therefore, the energy loss is reduced and the luminous efficiency is improved. For example, the luminous efficiency of light with a wavelength at or near 13.5 nm generated when an SnO₂ target the density of which is 24% of the crystal density is used is higher than that when an Sn crystal target is used.

(57) 要約: 本発明は、高い発光効率で極端紫外光を発光することができる極端紫外光源用ターゲットを提供することを目的として成されたものである。このような目的は、次のようにして達成される。重金属又は重金属化合物から

[続葉有]

成り、その密度が結晶密度

WO 2004/086467 A1



吹田市 山田丘 2-6 国立大学法人大阪大学レーザーエネルギー学研究センター内 Osaka (JP). 宮永 憲明 (MIYANAGA, Noriaki) [JP/JP]; 〒565-0871 大阪府 吹田市 山田丘 2-6 国立大学法人大阪大学レーザーエネルギー学研究センター内 Osaka (JP). 中塚 正大 (NAKATSUKA, Masahiro) [JP/JP]; 〒565-0871 大阪府 吹田市 山田丘 2-6 国立大学法人大阪大学レーザーエネルギー学研究センター内 Osaka (JP). 井澤 靖和 (IZAWA, Yasukazu) [JP/JP]; 〒565-0871 大阪府 吹田市 山田丘 2-6 国立大学法人大阪大学レーザーエネルギー学研究センター内 Osaka (JP). 山中 龍彦 (YAMANAKA, Tatsuhiko) [JP/JP]; 〒565-0871 大阪府 吹田市 山田丘 2-6 国立大学法人大阪大学レーザーエネルギー学研究センター内 Osaka (JP). 中井 光男 (NAKAI, Mitsuo) [JP/JP]; 〒565-0871 大阪府 吹田市 山田丘 2-6 国立大学法人大阪大学レーザーエネルギー学研究センター内 Osaka (JP). 重森 啓介 (SHIGEMORI, Keisuke) [JP/JP]; 〒565-0871 大阪府 吹田市 山田丘 2-6 国立大学法人大阪大学レーザーエネルギー学研究センター内 Osaka (JP). 村上 匡且 (MURAKAMI, Masakatsu) [JP/JP]; 〒565-0871 大阪府 吹田市 山田丘 2-6 国立大学法人大阪大学レーザーエネルギー学研究センター内 Osaka (JP). 島田 義則 (SHIMADA, Yoshinori) [JP/JP]; 〒550-0004 大阪府 大阪市西区 靱本町 1-8-4 大阪科学技術センター 財団法人レーザー技術総合研究所内 Osaka (JP). 内田 成明 (UCHIDA, Shigeaki) [JP/JP]; 〒550-0004 大阪府 大阪市西区 靱本町 1-8-4 大阪科学技術センター 財団法人レーザー技術総合研究所内 Osaka (JP). 古河 裕之 (FURUKAWA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒550-0004 大阪府 大阪市西区 靱本町 1-8-4 大阪科学技術センター 財団法人レーザー技術総合研究所内 Osaka (JP). 砂原 淳 (SUNAHARA, Atsushi) [JP/JP]; 〒550-0004 大阪府 大阪市西区 靱本町 1-8-4 大阪科学技術センター 財団法人レーザー技術総合研究所内 Osaka (JP). ジャコフスキー バシリ (ZHAKHOVSKI, Vasilli) [RU/JP]; 〒550-0004 大阪府 大阪市西区 靱本町 1-8-4 大阪科学技術センター 財団法人レーザー技術総合研究所内 Osaka (JP). 松井 亮二 (MATSUI, Ryouji)

[JP/JP]; 〒565-0871 大阪府 吹田市 山田丘 2-6 大阪大学大学院工学研究科内 Osaka (JP). 日比野 隆宏 (HIBINO, Takahiro) [JP/JP]; 〒565-0871 大阪府 吹田市 山田丘 2-6 大阪大学大学院工学研究科内 Osaka (JP). 奥野 智晴 (OKUNO, Tomoharu) [JP/JP]; 〒565-0871 大阪府 吹田市 山田丘 2-6 大阪大学大学院工学研究科内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 小林 良平 (KOBAYASHI, Ryohei); 〒600-8091 京都府 京都市下京区 東洞院通四条下ル元悪王子町 3 7 豊元四条烏丸ビル 7 階 小林特許商標事務所 Kyoto (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

の 0.5%~80% である固体のターゲットを用いる。このターゲットにレーザー光を照射すると、ターゲットが含有する重金属のプラズマが生成され、その重金属の種類に応じた所定の波長の極端紫外光がこのプラズマから放射される。ターゲットの密度を前記のように結晶密度よりも小さくすることにより、生成されるプラズマ密度の空間分布を制することができる。これにより、エネルギーの損失を抑えて発光効率を向上させることができる。例えば密度が結晶密度の 24% である SnO₂ ターゲットを用いる方が、Sn 結晶のターゲットを用いるよりも波長 13.5nm 付近の発光効率が高い。

明細書

極端紫外光源及び極端紫外光源用ターゲット

技術分野

本発明は、波長1～100nmの極端紫外光を発生させるためのターゲット、このターゲットの製造方法及びこのターゲットを用いた極端紫外光源に関する。このターゲット及び極端紫外光源は、半導体装置の製造におけるリソグラフィー等に好適に用いることができる。

背景技術

半導体集積回路は通常、リソグラフィー技術を用いて作製される。リソグラフィーの最小加工寸法は照射する光の波長に依存するため、集積回路の集積度を向上させるためには照射光の波長を短くすることが必要となる。具体的には、現在、波長157nm～365nmの光によりリソグラフィーを行っているのに対して、極短紫外光のうち波長11nm～14nmの波長領域の光を用いたリソグラフィーを実用化することが目標とされている。

この極短紫外光の光源には、単に前記波長領域の光が発光可能なことのみならず、その波長領域の光を選択的に発光可能なこと（他の波長領域の発光を抑えること）、該波長領域の光を高い効率で発光可能なこと、装置の汚染源となるものを発生しないこと等が求められる。

このような条件を満たす光源の候補として、レーザプラズマ方式の光源が検討されている。レーザプラズマ方式は、ターゲットにレーザ光を照射してプラズマを形成し、このプラズマから放射される極端紫外光を利用するものである。このターゲットの材料としては、気体・液体・固体や元素の異なる様々なものが検討されている。このうち、気体から成るターゲットにはキセノンガスを用いたもの等がある。所定の領域に気体を噴射することにより形成される気体のターゲットは、該所定領域にレーザ光を照射して用いる。固体から成るターゲットとしては、重金属やその化合物を用いたものが検討されている。例えば、特開平10-20899

8号公報には、Sn(スズ)にTh(トリウム)を10%固溶させて作製されたターゲットが記載されている。

しかし、従来のターゲットにおいては、以下のような問題があった。この問題について、従来の固体ターゲットにおけるターゲット表面近傍の空間位置と電子温度との関係を示す第1図を例に用いて説明する。第1図の横軸において、 $1 \times 10^4 \mu\text{m}$ の位置が固体ターゲットの表面15の位置であり、それよりも横軸の値が大きい方がターゲット内部である。レーザ光は、ターゲットの表面15に向かって図中の矢印13の向きに照射される。第1図では、レーザ光の波長 λ_L は1064nm、集光強度 I_L は $1 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ である。図中の符号11で示される領域は形成されたプラズマがレーザ光のエネルギーを吸収する領域(レーザ吸収領域)であり、符号12で示される領域は形成されたプラズマが極端紫外光を発光する領域(極端紫外光発光領域)である。ターゲットにレーザ光が照射されると、レーザ光のエネルギーがレーザ吸収領域11で吸収され、該エネルギーがレーザ吸収領域11から極端紫外光発光領域12に輸送され、そのエネルギーにより極端紫外光発光領域12から極端紫外光が発光する。ここで、レーザ吸収領域11から極端紫外光発光領域12にエネルギーが輸送される間に該エネルギーの損失が生じる。即ち、吸収されたエネルギーの一部が熱に変換されたり所望の波長領域以外の光の割合が高くなり、発光スペクトルがブロードな分布を持つようになって発光効率が低下する。

更に、固体や液体のターゲットにレーザ光を照射すると、ターゲットの一部がプラズマ化せずに粒子となってターゲットから飛散する。この飛散粒子(デブリ)は、光学系等に付着したり光学系等を破損させることにより、装置の精度を低下させる恐れがある。

本発明はこのような課題を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、高い発光効率で極端紫外光を発光することができ、デブリの発生を抑えることができる極端紫外光源、及びこの極端紫外光源に用いるターゲットを提供することにある。

発明の開示

上記課題を解決するために成された本発明に係る極端紫外光源用ターゲットは、その密度を調整することによりレーザ吸収領域と極端紫外光発光領域を空間的に接近させたことを特徴とする。

上記極端紫外光源用ターゲットにおいて、前記レーザ吸収領域と極端紫外光発光領域を空間的に一致させることが望ましい。

本発明に係る極端紫外光源用ターゲットでは、レーザ吸収領域と極端紫外光発光領域を空間的に接近させることにより、ターゲットにレーザ光が照射された時にレーザ吸収領域で吸収されたエネルギーが極端紫外光発光領域に輸送される際のエネルギーの損失を低減することができる。これにより、極端紫外光の発光効率を高めることができる。更に、レーザ吸収領域と極端紫外光発光領域を空間的に一致させれば、照射レーザ強度、ひいては投入エネルギーが小さくなり、極端紫外光の発光効率を高めることができる。

レーザ吸収領域と極端紫外光発光領域を従来のターゲットよりも接近させ、あるいは両者を一致させる方法として、本発明者らは、ターゲットの密度を調整する方法を想到した。プラズマにレーザ光を照射したとき、レーザ光のエネルギーは、プラズマの密度が照射レーザ光の波長に対応した所定範囲内にある時にプラズマに吸収される。ターゲットにレーザ光を照射したときに生成されるプラズマの密度は、ターゲットの密度に依存する。従って、ターゲットの密度を調整することにより、プラズマ密度が前記所定範囲内となる空間領域、即ちレーザ吸収領域を移動させることができる。一方、極端紫外光はプラズマが所定の電子温度の範囲にある空間領域で発光し、ターゲット密度の変化によっては所定の電子温度条件は変化しない。従って、ターゲットの密度を適切に設定することにより、レーザ吸収領域を極端紫外光発光領域に近づけ、更には一致させることができる。

第1図の例では、レーザ吸収領域11を極端紫外光発光領域12に近づけるために、ターゲットの密度を小さくすればよい。これにより、生成されるプラズマ密度が小さくなり、レーザ吸収領域11がレーザ光の照射された側から見て奥の方、即ち表面15側に移動する。一方、レーザ吸収領域11よりも表面15寄りにある極端紫外光発光領域12は、前記のようにレーザ光が照射されても移動しない。従って、ターゲットの密度を小さくすることにより、レーザ吸収領域11

が極端紫外光発光領域 1 2 に近づく。

レーザ吸収領域と極端紫外光発光領域を空間的に接近又は一致させるために極端紫外光源用ターゲットの密度を調整する方法としては、例えば以下のような方法をとることができる。

第 1 の態様は、重金属又は重金属化合物ターゲットを使用する場合、その重金属密度又は重金属化合物の密度を、該重金属又は重金属化合物の結晶密度の 0.5%～80%とする。

第 2 の態様は、気体ターゲットを使用する場合、その気体より、固体密度の 0.5%～80%の密度を有するフロストを生成して、それをターゲットとする。

上記第 1 の態様の極端紫外光源用ターゲットについて詳しく説明する。このターゲットは重金属又は重金属化合物から成る固体ターゲットであり、それらの結晶の密度よりも小さい密度を有するものである。

上記重金属には、Ge(ゲルマニウム)、Zr(ジルコニウム)、Mo(モリブデン)、Ag(銀)、Sn(スズ)、La(ランタン)、Gd(ガドリニウム)、W(タングステン)のいずれかを用いることが望ましい。なお、これらの重金属酸化物、重金属錯体、有機重金属化合物等の化合物も用いることができる。

本ターゲットにレーザ光を照射することにより、そのターゲットが含有する重金属のプラズマが生成され、その重金属の種類に応じた所定の波長の極端紫外線がこのプラズマから放射される。例えば、上記重金属がGeの場合には波長31.9nm、Zrの場合には波長22.4nm、Moの場合には波長20.4nm、Agの場合には波長16.0nm、Snの場合には波長13.6nm、Laの場合には波長9.2nm、Gdの場合には波長6.8nm、Wの場合には波長5.0nmの極端紫外線が、生成されるプラズマから放射される。

本ターゲットでは、上記の理由により従来のターゲットよりもレーザ吸収領域と極端紫外光発光領域を近づけることができる。そして、ターゲットの密度が重金属又は重金属化合物の結晶の密度の 0.5%～80%の時、両者を一致させることができる。

重金属又は重金属化合物の結晶密度の 0.5%～80%の密度を有するターゲットには、例えば重金属又は重金属化合物の固体中に気泡を含ませたものや、ゾルーゲル法により作製されるエアロゲル等がある。

本ターゲットの密度を1%とした場合について、ターゲット表面近傍の空間位置と電子温度との関係を示すグラフを第2図に示す。横軸の定義、レーザ光の照射方向17、及びターゲット表面18の位置は前記第1図の場合と同様である。照射されたレーザ光の波長 λ_L は350nm、強度 I_L は $1 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ である。第2図において領域16で示された領域がレーザ吸収領域及び極端紫外光発光領域であって、レーザ吸収領域と極端紫外光発光領域は一致している。

更に、ターゲットの密度を小さくすることにより、ターゲットがプラズマ化せずに粒子として飛散することを抑制し、デブリの発生を抑えることができる。

次に、上記第2の態様の極端紫外光源用ターゲットについて説明する。このターゲットは、気体を急冷することにより生じるフロストから成る。フロストを構成する元素によって、1個のイオンから出る電子数が異なるため適切なフロストの密度は異なるが、固体密度の0.5%~80%であればほとんどの元素でレーザ吸収領域と極端紫外光発光領域をほぼ一致させることができる。

フロストは、従来、気体ターゲットとして用いられてきた気体から生成し、その種類は特に限定されない。例えば、キセノン、水素、酸素、窒素、アルゴン、クリプトン等、及びそれらの水素、ヘリウムとの混合物等を用いることができる。用いる元素により、発光する極端紫外光の波長が異なる。例えば、上記気体がキセノンの場合には波長11nm及び13nm等、アルゴンの場合には波長8~12nm及び26nm等、クリプトンの場合には波長10nm等、窒素の場合には波長2~3nm等、酸素の場合には波長2~3nm等の極端紫外線が放射される。

本発明に係る極端紫外光源用ターゲットを使用した極端紫外光源は、本ターゲットと、このターゲットにレーザ光を照射するレーザ光源とを備えるものである。このレーザ光源には、YAG(イットリウム・アルミニウム・ガーネット)レーザ光源又はエキシマレーザ光源を好適に用いることができる。照射するレーザ光は、これらのレーザ光源が発する基本波に限らず、高調波であってもよい。

上記第1の態様の極端紫外光源用ターゲットは常温で固体であるため、ターゲ

ットを極端紫外光源の装置に固定するために特に工夫をする必要はない。一方、第2の態様の極端紫外光源用ターゲットは、低温で生成され、その温度で使用される。そのため、第2の態様のターゲットを使用した極端紫外光源は、

- a) フロストを排出可能な排出口を有するホッパと、
- b) ホッパを冷却するための冷凍機と、
- c) ホッパの壁面を断続的に加熱しうるヒータと、
- d) ホッパの周囲を真空に保つための真空室であって、外部からのレーザ光を前記排出口付近に案内する第1の窓と、極端紫外光を取り出すための第2の窓とを有する真空室と、

を備えるものであることが望ましい。

この装置において、冷凍機により、フロストの原料となる気体の凝固点以下の温度にホッパを冷却しながら該ホッパに該気体を注入すると、ホッパの内壁面で気体が凝固して、それが内壁面に付着する。この状態でホッパの壁面をヒータで加熱すると、凝固した原料が昇華して高密度の気体になる。そこですぐにヒータを切ることにより、該高密度気体が急冷されて雪状態のフロストとなる。このヒータのON/OFFを断続的に行うことにより、フロストは断続的に生成される。生成されたフロストはホッパ内に堆積し、それが排出口よりホッパ外に排出される。フロストの生成は連続的ではないが、フロストをいったんホッパ内に堆積させることにより、ホッパ外へは連続的に供給することができる。第1の窓からレーザ光を入射させ、排出されたフロストに照射する。これにより、極端紫外光を発生させることができる。得られた極端紫外光は、第2の窓から取り出される。なお、第1の窓をレンズにして集光器を兼ねるようにしてもよい。

前記ヒータを高周波放電（無電極グロー放電）を原理とするものとするにより、放電によって急激に前記高密度気体が生成され、放電停止と共に急冷されるため、フロストの生成にとって好ましい。この場合、ヒータの放電電極を複数対設けることにより、ある組の放電電極で放電させて高密度気体を生成している間に、他の組の放電電極の放電を停止させて固化層を形成することができる。従って、連続してフロストを生成することができるため好ましい。

この装置は更に、前記ホッパの排出口直前に回転可能に固定され、径方向に放

射状に突出する複数の羽根を有する羽根車を備え、前記ホッパは、排出口の直前で羽根車を包囲するように排出口付近が羽根車とほぼ円筒状に形成されていることが望ましい。こうすることで、羽根車の回転と共に適量のフロストがホッパ外に排出される。なお、羽根車の回転軸を中空にして、その中にも冷媒を通しておくと、フロストの昇華が抑制されるので好ましい。

図面の簡単な説明

第1図 従来のターゲットにおけるレーザ吸収領域と極端紫外光発光領域との関係を示すグラフ。

第2図 本発明に係る極端紫外光源用ターゲットにおけるレーザ吸収領域と極端紫外光発光領域との関係を示すグラフ。

第3図 本発明に係る第1態様の極端紫外光源用ターゲットの一実施例である低密度 SnO_2 ターゲットの第2の製造方法を示す縦断面図。

第4図 低密度 SnO_2 ターゲットを用いて得られた極端紫外光の発光スペクトルの一例を示すグラフ。

第5図 本発明に係る第2態様の極端紫外光源用ターゲットを用いた極端紫外光源の第1実施例を示す縦断面図。

第6図 本発明に係る第2態様の極端紫外光源用ターゲットを用いた極端紫外光源の第2実施例を示す縦断面図。

第7図 第6図のAA断面図。

発明を実施するための最良の形態

まず、第1の態様の極端紫外光源用ターゲットの実施例として、重金属化合物である SnO_2 (二酸化スズ)を含むターゲット(以下、「低密度 SnO_2 ターゲット」という)について述べる。

本発明の低密度 SnO_2 ターゲットの第1の製造方法について説明する。まず、 SnCl_4 (四塩化スズ)1.0gを脱水メタノール(水を不純物として含有しないメタノール)20.0gに加えて攪拌した。これにより、メタノールの水酸基がスズ(IV)に置換されたスズ(IV)メトキシドのメタノール溶液を得た。この溶液に純水50mlを混合す

る。これにより、スズ(IV)メトキシドが加水分解した、 SnO_2 を含むゲルを得た。このゲルをガラス基板上にコートした後、乾燥させ、厚さが $100\mu\text{m}$ 、密度が $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ の低密度 SnO_2 ターゲットを得た。なお、このターゲットの密度の値は、 SnO_2 結晶の密度($6.95\text{g}/\text{cm}^3$)の0.7%である。

また、上記ガラス基板の代わりにポリエチレンテレフタレート等から成るテープ状の薄膜を基板としてもよい。このようにすればテープ状の低密度 SnO_2 ターゲットを得ることができる。このテープ状ターゲットを用いると、テープを容易に移動させることができ、これによりレーザ光照射位置に常に新しい照射面を露出することにより、光源の連続運転が可能になる。また、円盤状又は円筒状の基板上に低密度 SnO_2 ターゲットを作製すれば、この円板状又は円筒状ターゲットを回転させながらレーザ光を照射することにより、前記テープ状ターゲットと同様に光源の連続運転を行うことができる。

低密度 SnO_2 ターゲットの第2の製造方法について第3図を用いて説明する。第1の製造方法と同様に、 SnCl_4 1.0gを脱水メタノール20.0gに加えて攪拌した後、これに純水50mlを混合して SnO_2 を含むゲル21を得た。次に、この SnO_2 含有ゲル21を、ナノパーティクルポリスチレン22を充填した容器23に入れ、 SnO_2 含有ゲル21とナノパーティクルポリスチレン22を混合した。ここで、ナノパーティクルポリスチレン22は、粒径数 μm の微小なポリスチレン粒子である。これを 240°C に加熱することにより、ナノパーティクルポリスチレン22が気化して、 SnO_2 24のみが残存した(c)。このように、密度が SnO_2 結晶の24%である低密度 SnO_2 ターゲット25を得た。

なお、上記実施例では脱水メタノールを用いたが、脱水エタノール等の他の脱水アルコールを用いることもできる。また、 SnO_2 以外の重金属酸化物から成る低密度ターゲットも、前記と同様の方法により製造することができる。

これらの製造方法によって作製されるターゲットの重金属酸化物密度は、原料の重金属塩化物、アルコール、水の量を適切に設定することにより、重金属酸化物結晶の0.5%~80%となるようにすることができる。

第2の製造方法において、 SnO_2 含有ゲル21とナノパーティクルポリスチレン22の混合物を加熱する温度は、ナノパーティクルポリスチレン22が気化する下

限温度である240℃以上、重金属酸化物の分解温度以下とする。

第4図に、上記第2の製造方法により作製された極端紫外光源用ターゲット(密度: SnO_2 結晶の24%)を用いて得られた極端紫外光の発光スペクトルの一例を示す。この発光スペクトルは、Nd-YAGレーザ光源から得られた3倍高調波(波長350nm)のレーザ光を上記第2の製造方法により作製された低密度 SnO_2 ターゲットに照射することにより得られたものである。比較のため、Snから成る密度100%のターゲットに同様のレーザ光を照射することにより得られたスペクトルを併せて示す。

半導体装置の製造に用いられるリソグラフィーにおいては、波長13~14nmの領域に大きい強度を有する極端紫外光を得ることが求められる。本実施例及び比較例において得られたスペクトルは共にこの波長範囲内の13.5nm付近にピークを有するが、このピーク強度は本実施例の方が比較例よりも大きい。このピーク強度の増加は、低密度ターゲットを用いることにより発光の強度自体が従来よりも大きくなっていることに加え、ピークの形状がより尖鋭となって前記波長領域における発光の割合が増加していることによる。

次に、第2の態様のフロストから成るターゲットを用いた極端紫外光発生装置の第1実施例について説明する。第5図は、本実施例の極端紫外光発生装置の縦断面図である。この装置は、冷凍機31、ガス注入管32、ヒータ33、ホッパ34、押出棒35、監視器36、真空室37、高出力パルスレーザ光発生器38及び波長変換器39を備える。

ホッパ34は、真空室37内に固定されており、上部が円筒状の胴部34a、下部が円錐状のガイド部34bから成る。胴部34a、ガイド部34bはいずれもガラス、セラミックス等の絶縁材料からなる。ホッパ34の下端に、フロストを排出可能な排出口41を設ける。また、ホッパ34の周囲には壁面に沿って冷媒、例えば液体ヘリウムが循環する配管42を設ける。配管42は真空室37を気密に貫通して冷凍機31に接続される。ヒータ33は高周波放電を原理とするものであり、一対の放電電極33a、33b及び高周波電源33cから成る。放電電極33a及び33bは胴部34aの壁の内面に設けられている。なお、壁の厚さや材質によっては放電電極を壁の外面に設けてもよい。押出棒35は、ホッ

パ34内で鉛直に立てられ、真空室37の外側から遠隔操作により上下動可能に設定されている。

真空室37の壁面には、排出口41と同じ高さに、レンズから成る第1の窓43を設け、第1の窓43に対向して第2の窓44を設ける。そして、真空室37の外側には、第1の窓43に波長変換器39及びレーザ光発生器38を順に接続する。ガス注入管32は真空室37の側面及び胴部34aを気密に貫通し、外部からガスをホッパ34内に注入可能にしている。真空室37には監視器36も貫通しており、監視器36の先端は排出口41に接近している。

第1の窓43を構成するレンズは、その焦点が排出口41の直下に位置するように合わせられ、集光器を兼ねている。従って、レーザ光発生器38より発せられたパルスレーザ光は、波長変換器39でフロストに対する吸収率の高い高調波に変換され、第1の窓43で屈折して排出口41の直下に集光される。

本実施例の装置の動作を、キセノンXeをターゲットとする場合を例にして説明する。まず冷凍機31を立ち上げて、常圧でXeが固化する温度である161K以下までホッパ34を冷却する。そして、Xeガスをガス注入管32よりホッパ34内に注入すると、ホッパ34の内壁面にXeの固化層が形成される。そこで、高周波電源33cにより放電電極33a、33b間に高周波放電させ、ホッパ34の内壁面にいったん形成された固化層の表面を局部加熱して蒸気を発生させる。すぐに高周波放電を停止すると、蒸気となったガスは急速に冷却されてフロストとなる。生成されたフロストはホッパ34のガイド部34bに堆積する。これを押出棒35で排出口41から押し出すことにより、棒状のターゲットが形成される。

得られたターゲットは、固相、液相、気相が同時に存在する三重点の温度よりも低く、固相と気相が同時に存在しうる温度条件及び密度条件下で、 $2 \times 10^{20} \sim 8 \times 10^{21}$ 個/cm³の粒子密度を有する。これは固体Xeの質量密度3.5g/cm³、Xeの原子量131.3及びアボガドロ数 6.02×10^{23} から求めた数密度 1.6×10^{22} 個/cm³のほぼ0.5%~80%に相当する。従って、このターゲットに例えばYAGレーザ光が照射されることにより、該ターゲットが加熱されて電離し、 $2 \times 10^{20} \sim 8 \times 10^{21}$ 個/cm³のイオン密度、 $10^{20} \sim 10^{23}$ 個/cm³の電子密度を有するプラズマが発生する。電子密度の上限がイオンも都度の上限のほぼ10倍であるのは、1つのイオンが10~15個の電子を放出する

ためであり、下限が10倍とならないのは加熱されたプラズマが速やかに膨張するためである。こうして発生したプラズマが波長13～14nmの極端紫外光を発光する。このターゲット全体の密度が極端紫外光発光温度において例えばYAGレーザの基本波長光を吸収可能な臨界密度よりわずかに小さいため、発光限界である黒体放射に近い高効率で発光する。また、本実施例の装置によれば、発光に寄与しない部分をレーザ光で無駄に加熱することがないので、エネルギー損失を最小限に抑制することができ、また、デブリの発生も抑制できる。

第2の態様のフロストから成るターゲットを用いた極端紫外光発生装置の第2実施例の縦断面図を第6図に示す。また、第6図に示したAA断面の図を第7図に示す。

この装置は冷凍機31、ガス注入管32、ヒータ33、ホッパ34、監視器36、真空室37、高出力パルスレーザ光発生器38及び波長変換器39を備え、ヒータ33とホッパ34を除く構成要素については第1実施例の極端紫外光発生装置と同様である。また、これらの構成要素に加えて羽根車51を備える。以下、羽根車51、ヒータ33及びホッパ34のみ詳述する。

ヒータ33は3対の放電電極331a-331b、332a-332b、333a-333bを有し、放電電極331aと331b、332aと332b、333aと333bがそれぞれ対向するように、ホッパ4の胴部34aの壁面に固着されている。

ホッパ34は、ガイド部34bの下に胴部34aと直交する円筒状のハウジング34cを一体的に有し、ハウジング34cの下端に排出口41が設けられている。羽根車51は、このハウジング34cと同心で、ハウジング34c内で回転可能に固定され、径方向に放射状に突出する複数(図面では8枚)の羽根52を有する。羽根52の先端は、ハウジング34cの内周面と微小間隔を介して対向している。また、羽根車51の中心にも胴部34aの周囲の冷媒と同じ冷媒が循環している。

この装置によれば、1対の放電電極(例えば331a-331b)に通電して固化層から上記と同様に蒸気を発生させている間に、残りの放電電極の放電を停

止して注入ガスを冷却固化させ、新たな固化層を形成することができる。従って、フロストを連続して生成することができる。生成されたフロストは、羽根 5 2 の間に堆積し、羽根車 5 1 が回転することにより排出口 4 1 に臨んだ適量のフロストのみが排出口 4 1 から順次排出される。前記と同様に、排出されたフロストにレーザ光を照射することにより、極端紫外光が発生する。

請求の範囲

1. 密度を調整することによりレーザ吸収領域と極端紫外光発光領域を空間的に接近させたことを特徴とする極端紫外光源用ターゲット。
2. 前記レーザ吸収領域と極端紫外光発光領域を空間的に一致させたことを特徴とする請求の範囲 1 に記載の極端紫外光源用ターゲット。
3. 重金属又は重金属化合物から成り、その重金属密度又は重金属化合物密度が該重金属又は重金属化合物の結晶密度の0.5%～80%であることを特徴とする請求の範囲 1 又は 2 に記載の極端紫外光源用ターゲット。
4. 前記重金属がGe、Zr、Mo、Ag、Sn、La、Gd、Wのいずれかであること、又は前記重金属化合物がGe、Zr、Mo、Ag、Sn、La、Gd、Wのいずれかの化合物であることを特徴とする請求の範囲 3 に記載の極端紫外光源用ターゲット。
5. 前記重金属がSnであること、又は前記重金属化合物がSnO₂であることを特徴とする請求の範囲 4 に記載の極端紫外光源用ターゲット。
6. ターゲットの形状をテープ状としたことを特徴とする請求の範囲 1～5 のいずれかに記載の極端紫外光源用ターゲット。
7. 固体密度の0.5%～80%の密度を有する、気体ターゲットのフロストから成ることを特徴とする請求の範囲 1 又は 2 に記載の極端紫外光源用ターゲット。
8. 請求の範囲 1～7 のいずれかに記載の極端紫外光源用ターゲットにレーザ光を照射することを特徴とする極端紫外光発光方法。
9. 請求の範囲 1～7 のいずれかに記載の極端紫外光源用ターゲットと、該ターゲットにレーザ光を照射するレーザ光源とを備えることを特徴とする極端紫外光源。
10. 前記レーザ光源がYAGレーザ又はエキシマレーザの基本波又は高調波を発する光源であることを特徴とする請求の範囲 9 に記載の極端紫外光源。
11. a)フロストを排出可能な排出口を有するホッパと、
b)ホッパを冷却するための冷凍機と、
c)ホッパの壁面を断続的に加熱しうるヒータと、
d)ホッパの周囲を真空に保つための真空室であって、外部からのレーザ光を前

記排出口付近に案内する第1の窓と、極端紫外光を取り出すための第2の窓とを有する真空室と、

を備えることを特徴とする極端紫外光源。

12. 前記ヒータが高周波放電を原理とするものであることを特徴とする請求項11に記載の極端紫外光源。

13. 前記ヒータの放電電極がホッパの外周に複数対設けられていることを特徴とする請求項12に記載の極端紫外光源。

14. 更に、前記ホッパの排出口直前に回転可能に固定され、径方向に放射状に突出する複数の羽根を有する羽根車を備え、

前記ホッパは、排出口の直前で羽根車を包囲するように排出口付近が羽根車とほぼ円筒状に形成されていることを特徴とする請求項11～13のいずれかに記載の極端紫外光源。

15. a) 重金属塩化物を脱水アルコールに溶解させた後に、これに水を混合することにより重金属酸化物を含むゲルを生成するゲル生成工程と、

b) 前記ゲルを乾燥させる乾燥工程と、

によりターゲットの重金属酸化物密度を該重金属酸化物結晶密度の0.5%～80%となるようにすることを特徴とする極端紫外光源用ターゲットの製造方法。

16. a) 重金属塩化物を脱水アルコールに溶解させた後に、これに水を混合することにより重金属酸化物を含むゲルを生成するゲル生成工程と、

b) 前記ゲルをナノパーティクルポリスチレンに混合した後、240℃以上且つ重金属酸化物の分解温度以下に加熱するターゲット形成工程と、

によりターゲットの重金属酸化物密度を該重金属酸化物結晶密度の0.5%～80%となるようにすることを特徴とする極端紫外光源用ターゲットの製造方法。

17. 前記重金属塩化物が SnCl_4 であることを特徴とする請求項15又は16に記載の極端紫外光源用ターゲットの製造方法。

Fig. 1

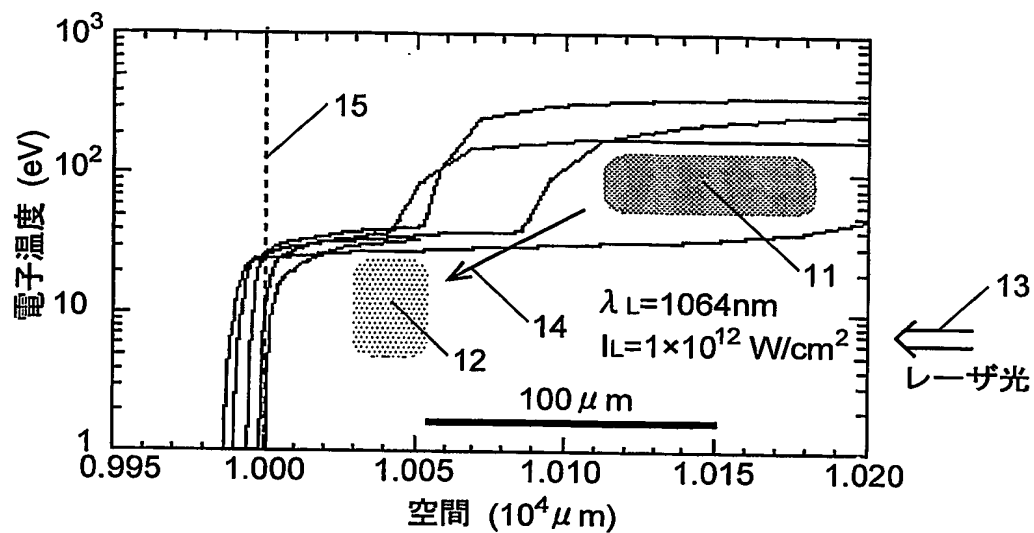


Fig. 2

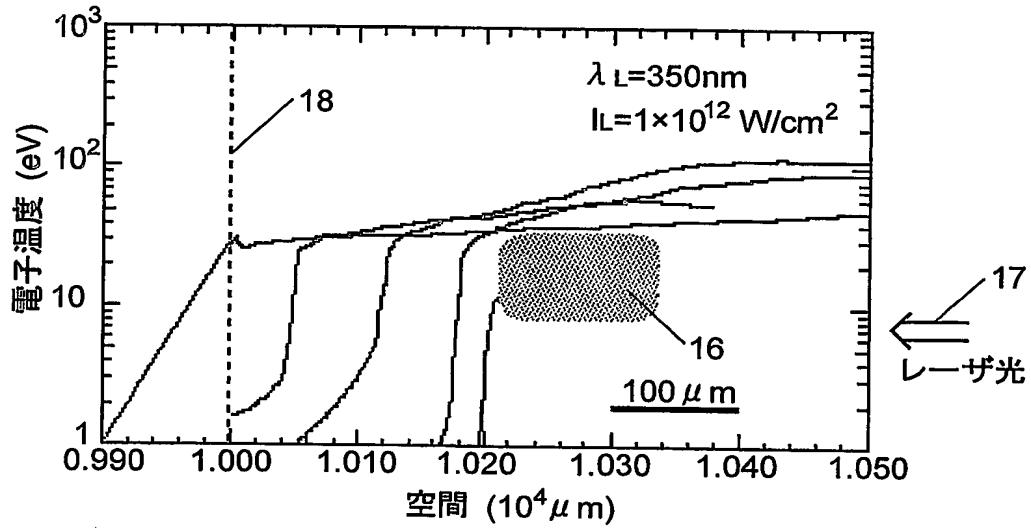


Fig. 3

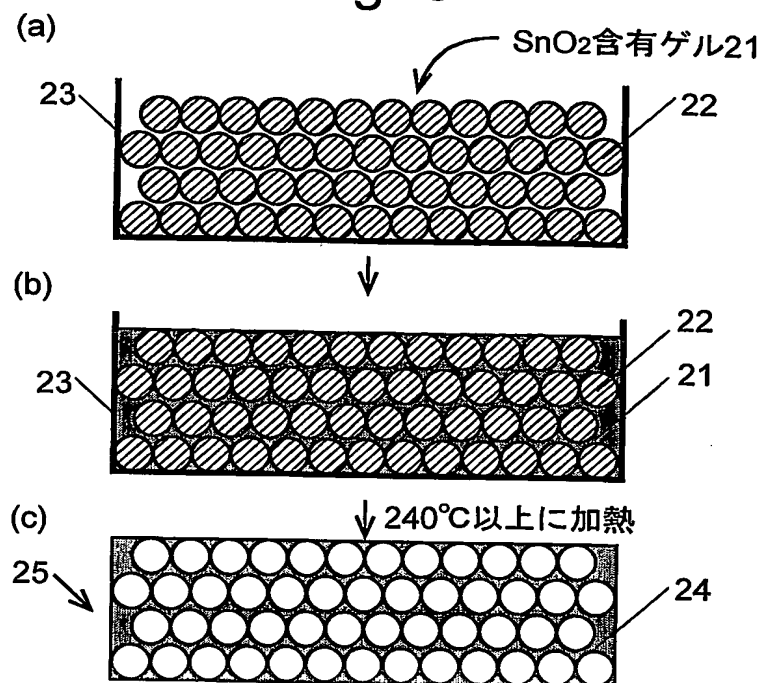


Fig. 4

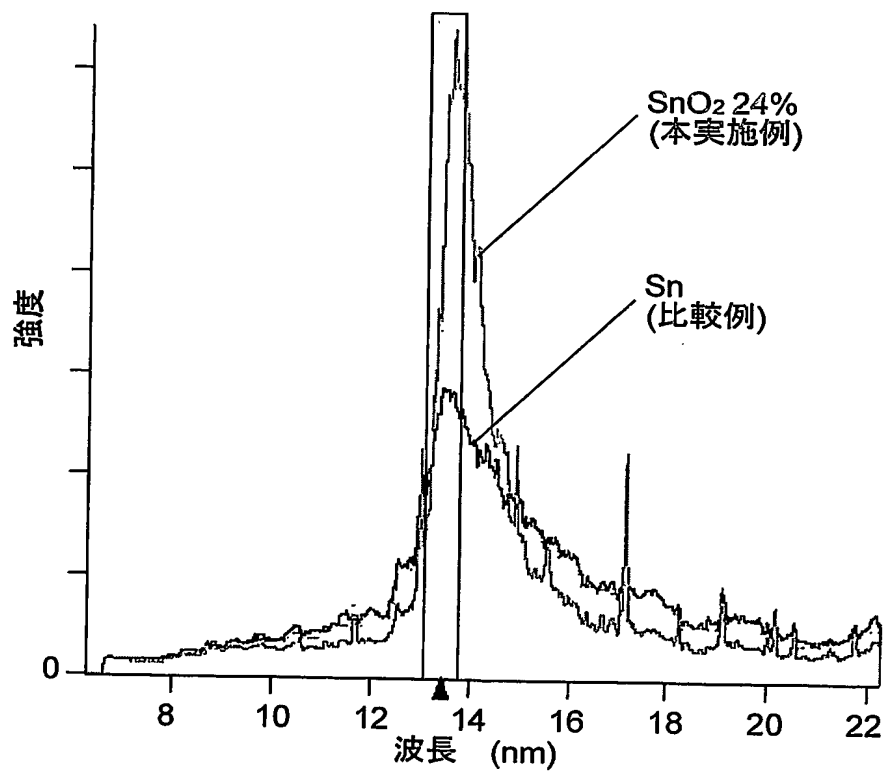


Fig. 5

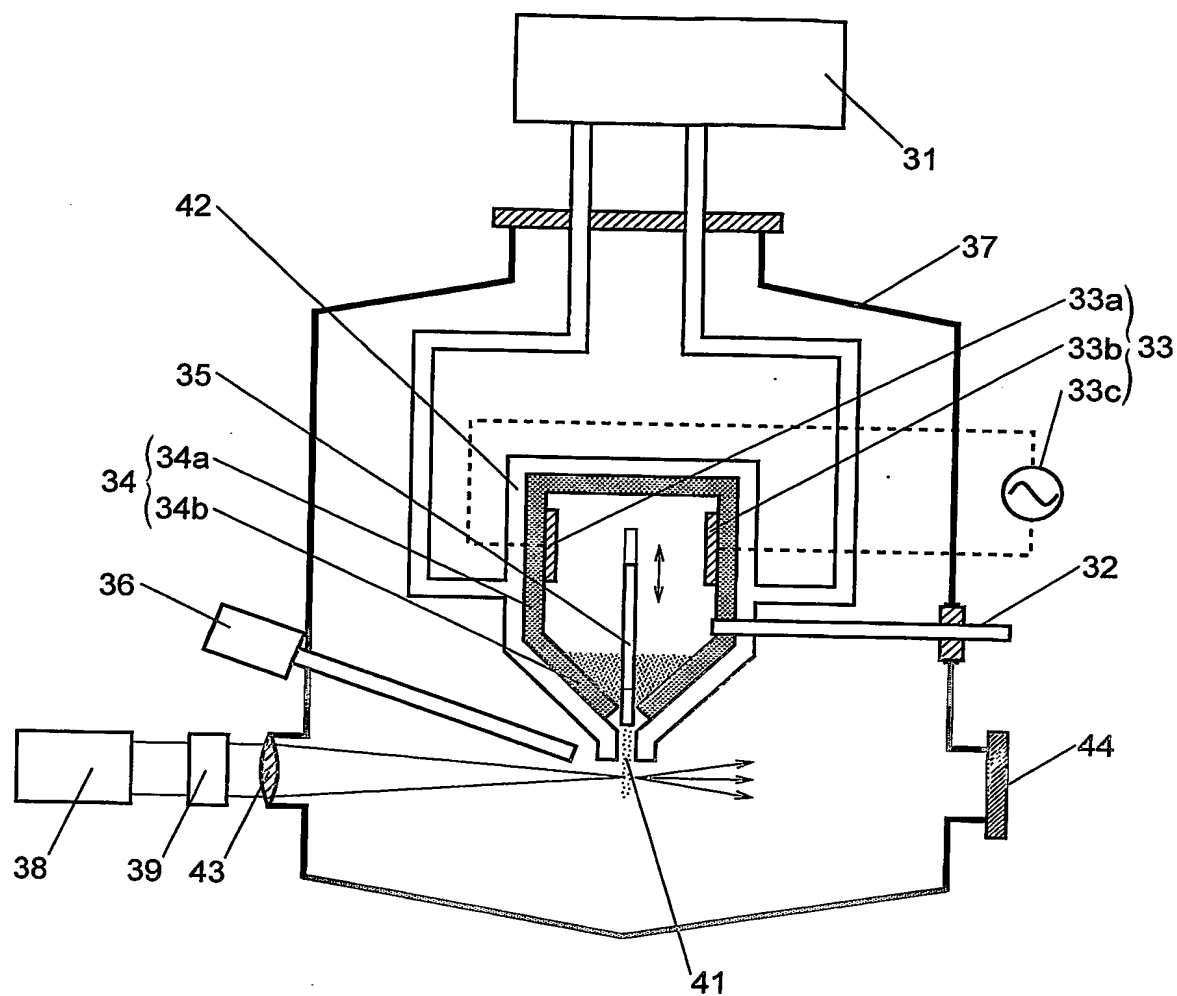


Fig. 6

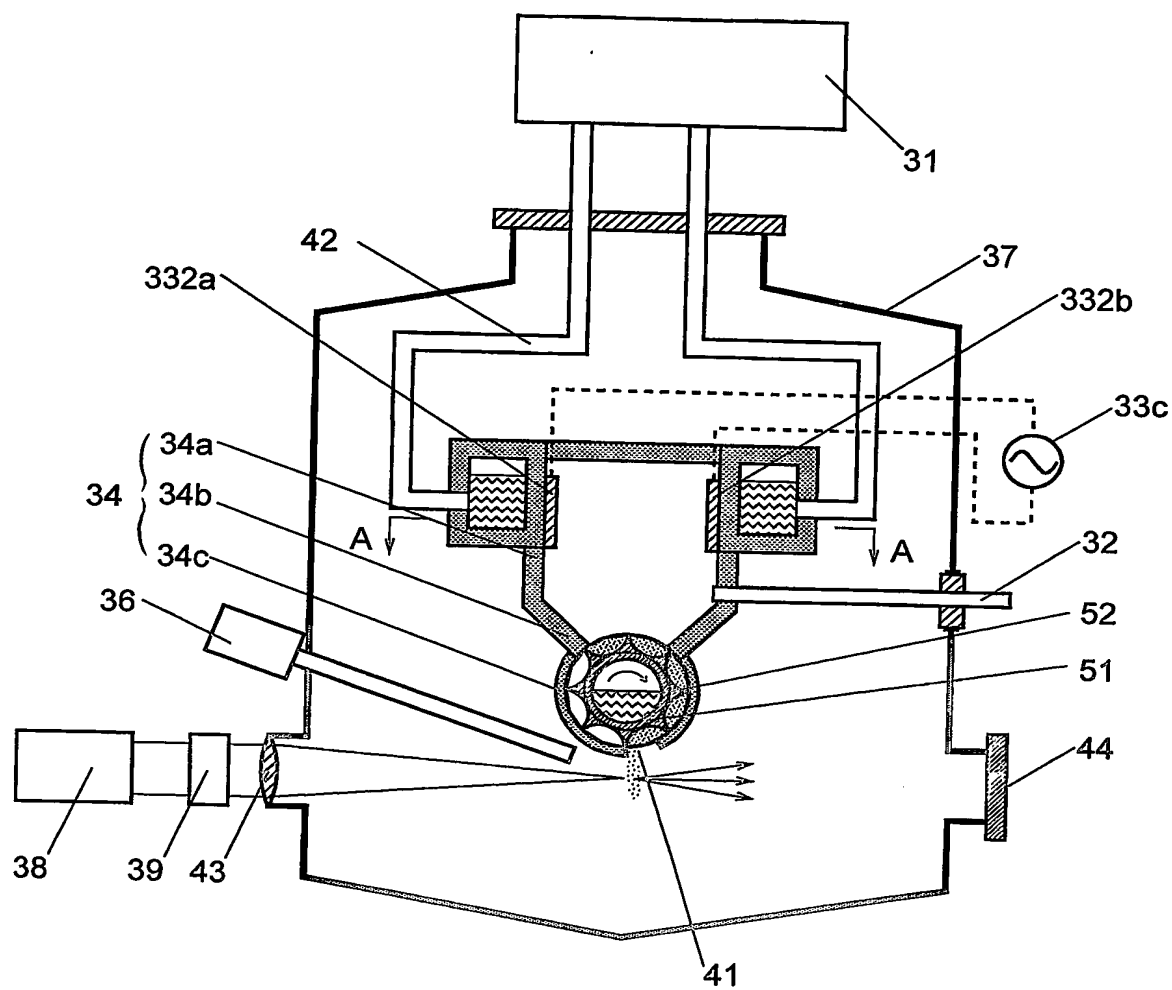
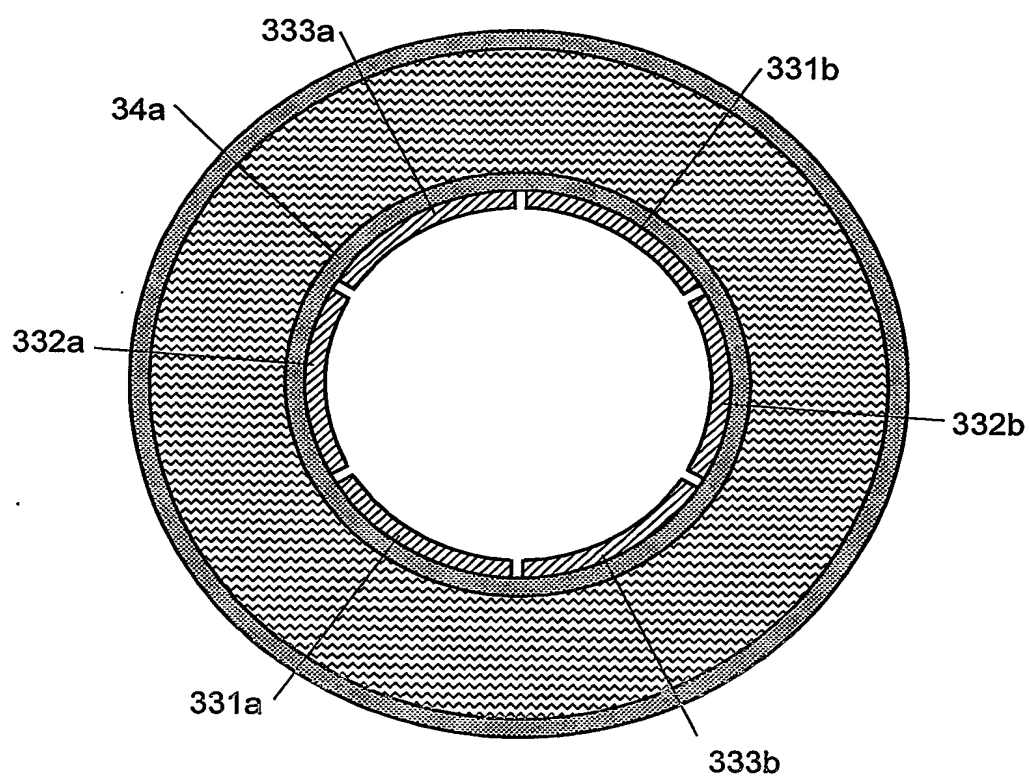


Fig. 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16947

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/027, G03F7/20, G21K1/00, G21K5/02, H05G1/00,
H05H1/24, H01J35/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/027, G03F7/20, G21K1/00, G21K5/02, H05G1/00,
H05H1/24, H01J35/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 11-345698 A (Hitachi, Ltd.), 14 December, 1999 (14.12.99), Claims; Par. Nos. [0023] to [0038]; all drawings (Family: none)	1-4, 8-10 5, 6 15, 16
X Y	WO 01/31678 A1 (JMAR RESEARCH, INC.), 03 May, 2001 (03.05.01), Page 8, line 14 to page 10, line 8; Claims; all drawings & JP 2003-513418 A & EP 1232516 A1	1-4, 6, 8-10 5
X Y	WO 01/30122 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE REVENDECATIONS), & JP 2003-528710 A & EP 1222842 A1 & US 6647088 B1	1, 2, 8-10 3-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
06 April, 2004 (06.04.04)

Date of mailing of the international search report
20 April, 2004 (20.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16947

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6507641 B1 (Nikon Corp.), 14 January, 2003 (14.01.03), Column 9, lines 9 to 52; Fig. 1 & JP 2001-108799 A	4, 5
Y	WO 00/19496 A1 (HITACHI LTD.), 06 April, 2000 (06.04.00), Claims (Family: none)	4-6
A	US 5577092 A (Glenn D. Kublak), 19 November, 1996 (19.11.96), Page 1 (Family: none)	1
A	JP 2001-68296 A (Institute of Tsukuba Liaison Co., Ltd.), 16 March, 2001 (16.03.01), Page 1 (Family: none)	1
E,X	JP 2004-37364 A (Kansai TLO Kabushiki Kaisha), 05 February, 2004 (05.02.04), Full text; all drawings (Family: none)	1, 2, 7-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/027, G03F7/20, G21K1/00, G21K5/02, H05G1/00, H05H1/24, H01J35/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/027, G03F7/20, G21K1/00, G21K5/02, H05G1/00, H05H1/24, H01J35/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
INSPEC

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 11-345698 A(株式会社日立製作所) 1999. 12. 14 特許請求の範囲、[0023]-[0038]、全図 (ファミリーなし)	1-4, 8-10 5, 6 15, 16
X Y	WO 01/31678 A1(JMAR RESEARCH, INC.) 2001. 05. 03 8ページ14行-10ページ8行、請求の範囲、全図 & JP 2003-513418 A & EP 1232516 A1	1-4, 6, 8-10 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 04. 2004

国際調査報告の発送日

20. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岩本 勉

2M

9355

電話番号 03-3581-1101 内線 3274

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO 01/30122 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) REVENDICATIONS & JP 2003-528710 A & EP 1222842 A1 & US 6647088 B1	1, 2, 8-10 3-6
Y	US 6507641 B1 (Nikon Corporation) 2003. 01. 14 9欄9行-52行、図1 & JP 2001-108799 A	4, 5
Y	WO 00/19496 A1 (HITACHI LTD.) 2000. 04. 06 請求の範囲 (ファミリーなし)	4-6
A	US 5577092 A (Glenn D. Kublak) 1996. 11. 19 1ページ (ファミリーなし)	1
A	JP 2001-68296 A (株式会社筑波リエゾン研究所) 2001. 03. 16 1ページ (ファミリーなし)	1
E, X	JP 2004-37364 A (関西ティー・エル・オー株式会社) 2004. 02. 05 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 2, 7-14